Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$) Destekli Bir Hidrojen/Hava PEM Yakıt Hücresi İle Elektrik Üretiminin Deneysel Analizi

Adem Yılmaz[1], Seyfi Şevik[2*]

[1]*Yrd.Doç.Dr., Batman Üniversitesi,* adem.yilmaz@batman.edu.tr

[2*]*Yrd.Doç.Dr., Hitit Üniversitesi,* seyfisevik@hitit.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: **03.10.2017**
Kabul Tarihi/Accepted: **05.10.2017**
Yayın Tarihi/Published: **27.12.2017**

ÖZ

Son yıllarda çevre olgusunun ön plana çıkmasıyla birlikte, kahverengi olarak tabir edilen fosil kaynaklı yakıtların kullanıldığı geleneksel yöntemler yerine, yenilenebilir enerji kaynakları ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları yatırımlarında büyük bir artış yaşansa da yenilenebilirlerin içinde yer alan bazı kaynaklar hala test ve emekleme aşamasındadır. Bunlardan biri de hidrojen (H_2) enerjisidir. Hidrojen üretimi başta elektroliz olmak üzere faklı yöntemlerle sağlanabilir. Buna karşın elektroliz işlemine ihtiyaç olmaksızın yakıt hücresinde hidrojenin direkt kullanılabildiği özel bir bor bileşiği olan sodyum borhidrür ($NaBH_4$) de kullanılabilmektedir. Bu çalışma, $NaBH_4$ kullanarak H_2 üretimi gerçekleştirilmesini ve elde edilen yakıtın içerisindeki enerjiyi elektrokimyasal tepkime ile direkt olarak elektrik enerjisine çeviren bir yakıt hücresinin performansının analiz edilmesini ele almaktadır. Yakıt hücresinde, gerilim değeri 5.6 V DC ve akım değeri 0.3 A olarak ölçümü ile başlanmış, ilk 4 dakika içerisinde hafif bir düşüş olmuş, 64'ncü dakikaya kadar değerler neredeyse sabit kalmış ve 64 ile 81'nci dakikalar arasında ise değerlerde hızlı bir düşüş gerçekleşmiştir. Güce ve ideal voltaja göre ortalama verim değerleri sırasıyla % 41.5 ve % 82.2 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: PEM yakıt hücresi, sodyum borhidrür ($NaBH_4$), hidrojen üretimi, elektrik enerjisi üretimi

Experimental Analysis of Electricity Generation with Sodium Borohydride (NaBH4) Assisted Hydrogen/Air PEM Fuel Cell

ABSTRACT

In recent years, with the emergence of the environment as the foreground, renewable energy sources have come to the foreground instead of the traditional methods in which fossil-based fuels are used, which are called brown. Although renewable energy investments have increased significantly, some of the renewable energy resources are still in the testing and crawling phase. One of them is hydrogen (H_2) energy. Hydrogen production can be achieved by various methods, primarily electrolysis. On the other hand, sodium borohydride ($NaBH_4$), a special boron compound in which hydrogen can be directly used in the fuel cell without the need for electrolysis, can be also used. This study examines the realization of H2 production using NaBH4 and the analysis of the performance of a fuel cell that converts to electricity energy directly by the electrochemical reaction of energy in the resulting fuel. In the fuel cell, started with the measurement of voltage value of 5.6 V DC and current value of 0.3 A, there was a slight decrease in the first 4 minutes, values were almost constant until the 64th minute and a rapid decline in the values were carried out between 64 and 81 minutes. Average efficiency values according to power and ideal voltage were found to be 41.5% and 82.2%, respectively.

Keywords: PEM fuel cell, sodium borohydride ($NaBH_4$), hydrogen generation, electric energy generation

1. GİRİŞ

Enerjinin üretimi, çevrimi ve tüketilmesi insan yaşamı için daima önem arz etmektedir. Nüfusun artması, konvansiyonel enerji kaynaklarının sınırlı olması ve çevreye salınan zararlı emisyonlar nedeniyle alternatif enerji kaynakları arayışı başlamıştır. Bu bağlamda, yenilenebilir ve çevre açısından temiz enerji kaynakları ve bu kaynakları kullanan enerji üretim teknolojileri öne çıkmıştır. Farklı alternatifler sunan bu

teknolojiler üzerinde birçok araştırma-geliştirme çalışmaları yapılmakla birlikte öne çıkan teknolojilerden biri de yakıt hücreleridir. Yakıt hücreleri; temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Yakıt hücreleri sayesinde bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi üretilebilmektedir. Hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri % 80'lere kadar ulaşabilen yakıt hücreleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makinalar olarak da bilinmektedir. Aynı zamanda enerji dönüşümünde elektrokimyasal reaksiyon ile açığa çıkan ısı da enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir.

Avrupa Birliği müktesebatının yenilenebilir enerji kaynaklarının yönetimi ile ilgili öncelik ve hedeflerini açıklayan 2009/28/EC sayılı (Renewables Directive 2009/28, RED) direktifinde yer almayan ancak, 1 Ocak 2021'de yürürlüğe girmesi planlanan revize edilmiş Yenilenebilir Enerjiler Direktifi (EU RED II) içerisindeki tanımlardaki biyogazın yanına biyometan, yeşil hidrojen ve sentetik metan (sentez gaz) formundaki yenilenebilir gazların tanımlarının da eklenmesi gündemdedir. Yine, 2050 yılına kadar düşük karbon ekonomisine geçişin gerçekleştirilmek istenmesi H_2 üretimine olan ilginin daha da artmasını sağlayacaktır.

Yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan hidrojen gazının elde edilmesi büyük önem arz etmektedir. Günümüzde, hidrojen, yaşam döngüsü açısından yenilenebilir ve temiz olmayan bir şekilde hidrokarbonlardan ekonomik olarak üretilebilmekte ya da temiz ve yaygın olarak su (H_2O), hidrojene (H_2) ve oksijene (O_2) ayrıştırılarak elde edilebilmektedir. Suyun ayrıştırılmasının en iyi bilinen yolu, su elektrolizidir buna karşın elektroliz için bir enerji girdisine ihtiyaç duyulmaktadır. Elektroliz için ihtiyaca göre farklı özelliklere ve boyutlara sahip elektrolizörler kullanılmaktadır. Diğer taraftan, herhangi bir ara işlem ve enerji gereksinimi olmaksızın hidrojen gazının direkt yakıt olarak kullanılması da mümkündür. Örneğin, içerisinde hidrojen gazının depolanabildiği ve özel koşullarda üretilen bir bor bileşiği sodyum borhidrür ($NaBH_4$) kullanılabilmektedir. $NaBH_4$ bileşiğinden alkali çözeltilerin katalizörlüğüyle hidrojen gazı hazır bir şekilde kullanılabilmektedir. Bu özellik yeni ve temiz enerji politikalarıyla birlikte değerlendirilebilirse bor için çok yaygın ve kalıcı bir tüketim alanı yaratılabilir. Bu nedenle yakıt hücresi teknolojisinde enerji kaynağı olarak kullanılması yönüyle bor önemli bir yer tutabilir.

Yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojenin depolanması önemli bir sorundur. Hidrojen, çeşitli katı ve sıvı bileşikler (metal hidrürler, karbon nano yapılar, alanatlar, borohidritler, metan, metanol ve hafif hidrokarbonlar) içerisinde kimyasal veya fizyo-kimyasal olarak depolanabilir (Ma vd., 2003). Bu noktada, bor minerallerinden üretilen $NaBH_4$, son zamanlarda dikkat çeken hidrojen depolama yöntemlerinden birisi olarak ortaya çıkmaktadır.

Bor, yeryüzünde yaygın olarak bulunan bir elementtir ve Dünya'daki bor (B_2O_3) rezervlerinin %72.1'i Türkiye'dedir (URL I). Türkiye'nin önemli bir paya sahip olması bor ve kullanımı açısından çok büyük önem arz etmektedir. Türkiye'nin, sahip olduğu bor cevherleri zenginliğini katma değere dönüştürebilmesi, dünya bor pazarında sahip olduğu bu zenginlikle stratejik bir yere gelebilmesi için, katma değeri yüksek, yaygın olarak büyük miktarlarda kullanılabilecek bor bileşikleri üretimine geçmesi gereklidir. Bu bağlamda hidrojen enerjisinin depolanabildiği sodyum borhidrür üretimi iyi bir örnektir. Tübitak Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK MAM) ile Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) arasında imzalanan sözleşme ile sodyum borhidrür elde edilmesi ve sodyum borhidrürü direkt olarak kullanan yakıt hücresi üretimi ve kullanılabilir hale getirilmesi konuları üzerinde ar-ge çalışması yapılmıştır (İnger vd., 2006).

Yakıt hücresi konusunda yaklaşık 200 yıl önce başlayan çalışmalar, 1990'lı yılardan itibaren ticari ve endüstriyel anlamda yoğun ar-ge çalışmalarına dönüşmüştür. Yakıt hücreleri; ana yük güç tesislerinde, elektrikli ve hibrid (melez) araçlar, uzay aracı, meteoroloji istasyonu, botanik parklar, kırsal alanlar ve askeri uygulamalar gibi yerleşim alanlarından uzak bölgelerde kullanılmaktadır. Hidrojenle çalışan bir yakıt hücresi; az yer kaplaması, hafif ve hareketli parçasının olmaması ve yanma olayının

gerçekleşmemesi nedeniyle ideal şartlarda çok yüksek verime ulaşabilir.

Yakıt hücreleri, ağırlıklı olarak kullanılan elektrolit ve yakıt türlerine göre sınıflandırılır. Bunlar; Proton değiştirme membranı yakıt hücresi, doğrudan metanol yakıt hücresi, fosforik asit yakıt hücresi, alkali yakıt hücresi, katı oksit yakıt hücresi ve erimiş karbon yakıt hücresi olarak sayılabilir. Proton değiştirme membranı yakıt hücresi (PEMFC) düşük çalışma sıcaklığı, hızlı açma/kapatma davranışı ve uzun servis ömrü nedeniyle denizcilik uygulamaları için uygundur. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi'nde (DMFC) elektrolit olarak kullanılan polimer membran ve yakıt olarak metanol kullanılmaktadır. DMFC'nin çalışma sıcaklığı 60 °C'nin altındadır ve ağırlıklı olarak 259 W'tan düşük taşınabilir güç uygulamaları için kullanılır. Fosforik Asit Yakıt Hücresi'nde (PAFC) elektrolit olarak sıvı fosforik asit ve yakıt olarak saf hidrojen kullanılır. Çalışma sıcaklığı 180 °C civarındadır. Bu tür yakıt hücreleri özellikle sabit elektrik jeneratörleri olarak kullanılır ve yüksek sıcaklıkları nedeniyle elektriksel olarak verimsizdirler. Kojenerasyon veya trijenerasyon sistemlerinde bu ısının uygun bir şekilde kullanılması fosforik asit yakıt hücrelerinin verimliliğini arttırabilmektedir. Alkali Yakıt Hücresi'nde (AFC) elektrolit olarak alkali çözeltiler ve yakıt olarak saf hidrojen kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı yaklaşık 70 °C'dir ve kararlı olduklarından bu tip yakıt hücreleri genellikle bağımsız elektrik jeneratörü olarak kullanılır. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC) sabit güç jeneratörü olarak kullanımı yaygındır ve çalışma sıcaklığı yaklaşık 1000 °C civarındadır. Bu yakıt hücresinde zirkonyum oksit gibi katı seramik elektrolit ve sentetik gaz türünde yakıtlar kullanılır. Erimiş Karbon Yakıt Hücresi'nde (MCFC), elektrolit olarak gözenekli bir seramik matriste asılı erimiş karbonat tuzu ve yakıt olarak hidrokarbon kullanılır. Çalışma sıcaklığı 650 °C civarındadır ve ağırlıklı olarak yüksek güç uygulamaları için kullanılır (Das et al., 2017).

Yakıt hücresi üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır. Bedir vd., (2004) yaptıkları çalışmada, mevcut ve geliştirilmekte olan yakıt hücresi teknolojisinin tasarımı ve yapılmakta olan çalışmaların durumu, enerji üretimi yönünden sistemin sahip olduğu avantajlar irdelenmiştir. Williams vd., (2005) yakıt hücrelerinin performansının su ve ısı yönetimi, reaktantların stokiyometrisi, gazların debisi, hücre sıkıştırma basıncı, sıcaklık, basınç ve reaktant gazların nemlendirilmesi gibi farklı çalışma şartlarından etkilendiğini, bunların da yakıt hücresi iç voltaj kaybını tetikleyen aktivasyon kaybı, dirençsel kayıplar ve kütle transfer kayıplarını etkilediğini belirtmişlerdir. Kahraman vd., (2014) yaptıkları çalışmada, hücre sıkıştırma basıncının PEM yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisini deneysel olarak incelemişlerdir. Deneyler için beş santimetrekare aktif alanı bulunan tek hücreli bir yakıt hücresi kullanılmıştır. 12Nm sıkıştırma torkuna kadar performansın arttığını ancak dirençsel kayıp ve kütle transfer kaybı bölgelerinde sıkıştırma torku 12 Nm'den 16 ve 20 Nm'ye yükseltildiğinde hücre performansının oldukça düştüğünü belirtmişlerdir. Rajalakshmi vd., (2002) reaktant gazların nemlendirilmesinin performansa olumlu etki yaptığını, buna karşın nemlendirme miktarının aşırı artmasıyla performansın azaldığını belirtmişlerdir. Xu vd., (2007), PEM yakıt hücresi yüksek sıcaklıklarda çalıştırıldığında, azalan bağıl nem (RH), artan membran ve elektrot direnci, katot aktivasyon kaybı ve oksijen transfer kaybı nedeniyle, performansının oldukça düştüğünü gözlemlemişlerdir. Dincer (2013), PEM yakıt hücresinin katod kısmı yitriya stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) ile kapladığında çalışma süresinin arttığını belirtmiştir. Dincer vd., (2014) PEM yakıt hücresinin anot kısmını elektrospin metoduyla YSZ+SDC+NaCaNiBO ile kapladıklarında yakıt hücresinin çalışma süresinin arttığını gözlemlemişlerdir. Eker vd., (2013) yaptıkları çalışmalarında, hücre genişliği sabitken kanal genişliği arttırıldıkça akım yoğunluğunun azaldığını ifade etmişlerdir. Ezgi vd., (2012) tarafından yapılan çalışmada, düzlemsel tip katı oksitli yakıt hücresi, yakıt dönüştürücüde dönüştürülmüş dizel yakıtı ile çalıştırılarak yakıt hücresinin performansı değerlendirilmiştir.

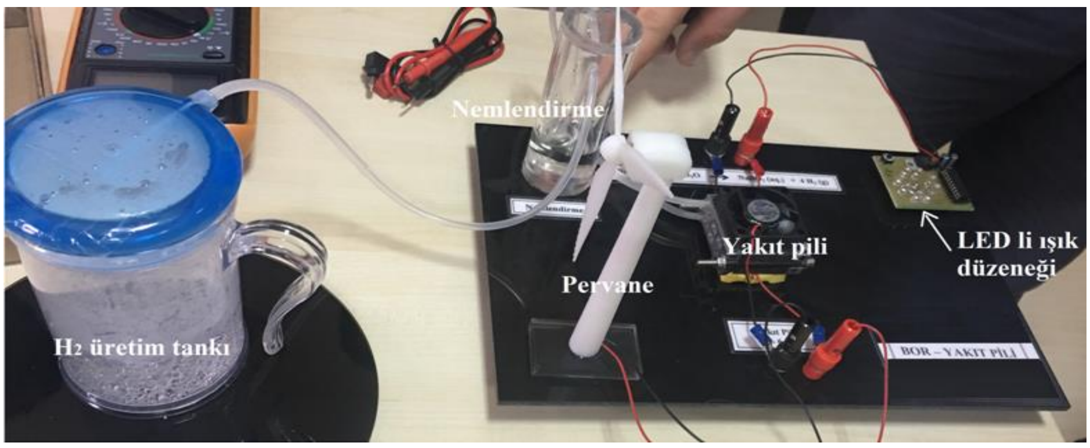
Yakıt hücreleri geleceğin teknolojisi olmasının yanı sıra bu teknolojide enerji kaynağı olarak bor bileşiklerinin kullanılması pratiktir. Bor bileşikleri, enerji üretimi sonrası zararlı gaz yayılımının olmaması açısından doğayla barışık bir temiz enerji kaynağıdır ve küresel çapta enerji hammaddesi olarak stratejik bir önem arz etmektedir. Bu bağlamda, bu çalışmada $NaBH_4$ kullanarak H_2 üretimi gerçekleştirilerek elde edilen yakıtın içerisindeki enerjiyi elektrokimyasal tepkime ile direkt olarak elektrik enerjisine çeviren bir

yakıt hücresinin performansı değerlendirilmektedir.

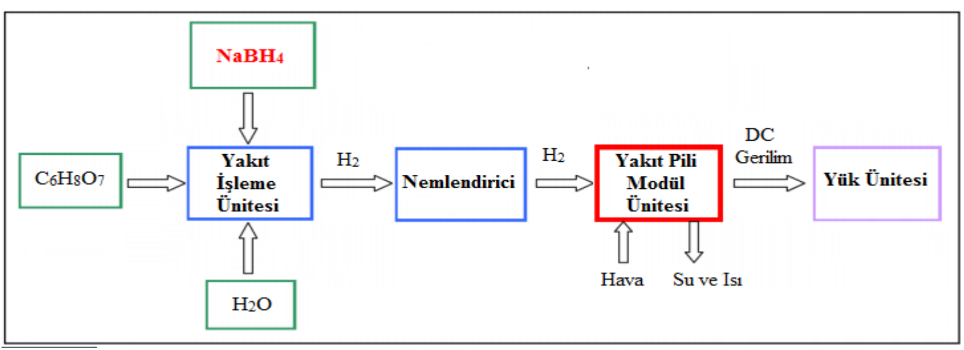
2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

Deney seti; $H_{2(g)}$ üretim tankı, $H_{2(g)}$ nemlendirme birimi, PEM yakıt hücresi, pervane ve mikrodenetleyicili LED'li ışık düzeneği kısımlarından oluşur. $NaBH_4$ destekli bir hidrojen/hava PEM yakıt hücreli deney seti Şekil 1'de, deney düzeneğinin şematik görünümü ise Şekil 2'de gösterilmektedir. Deneysel çalışma esnasında, oluşturulan düzenek ile PEM yakıt hücresi çıkışındaki gerilim ve bağlı yükler ile PEM yakıt hücresinden çekilen akım ölçümleri yapılarak farklı yönlerden analizler yapılmaktadır.



Şekil 1. $NaBH_4$ destekli bir hidrojen/hava PEM yakıt hücreli deney seti



Şekil 2. Deney düzeneğinin şematik görünümü

2.1.1. Sodyum borhidrür ($NaBH_4$)

$NaBH_4$, pratik hidrojen üretimi için ağırlıkça ve hacimce yüksek seviyede hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir. Katalitik olarak H_2 veren $NaBH_4$, görünüşü ve kristal yapısı beyaz kübik kristal şeklindedir. Tablo 1'de ağırlıkça % 30 $NaBH_4$ çözeltisi, sıkıştırılmış ve sıvılaştırılmış olarak hidrojen depolama yöntemleri ve hacimsel depolama açısından verimlilikler karşılaştırılmaktadır. Buna göre, $NaBH_4$'ün daha avantajlı olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 1. H_2 hacimsel depolama verimliliği karşılaştırılması (Wu vd., 2003)

Depolama Metodu	Depolama Özellikleri	Hacimsel Depolama Verimi
$NaBH_4$	Ağırlıkça %30'luk çözelti	~ 63 g H_2/L
Sıvı H_2	Cryogenic	~ 71 g H_2/L
Sıkıştırılmış H_2	5000 psi	~ 23 g H_2/L
	10000 psi	~ 39 g H_2/L

Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) hidrolizi, Eşitlik 1'de olduğu gibi, hidrojen gazı salan ekzotermik bir reaksiyondur (Schlesinger vd., 1953):

$$NaBH_{4\,(aq)} + 2\,H_2O \xrightarrow{katalizör} 4\,H_2 + NaBO_{2\,(aq)} + \sim 300\ kJ \quad (1)$$

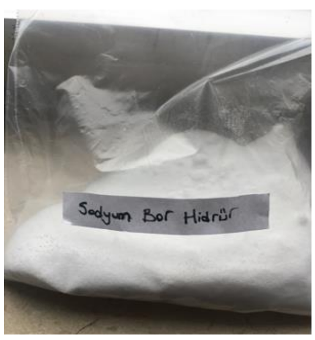
$NaBH_4$, suda çözülebilir ve baz (NaOH) ilave edilerek stabilize edilebilir. $NaBH_4$'ün hissedilir

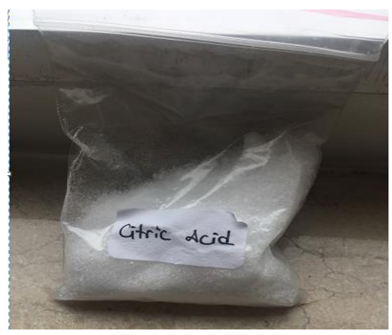
seviyede bir hızda reaksiyona girmesi dolayısıyla H_2 gazının üretiminin aktivasyonu ve kontrolü için bir katalizör gereklidir. Yapılan çalışmalarda Co, Ni, Pt-TiO_2, Pt-CoO, Pt-$LiCoO_2$, vb. gibi katalizörler kullanılmaktadır. Eşitlik 1 reaksiyonu, ağırlıkça yüksek yoğunlukta sulu çözeltilerde hidrojenin depolanmasını mümkün kılmaktadır. $NaBH_4$ ve H_2O'nun karışımında depolanan H_2 miktarı, karışım ağırlığının % 10.8'idir (Wu vd., 2003). Ancak Eşitlik 1, H_2O'dan hidrojen ayrılmasını da sağladığı için ve suyun hidrojen içeriği % 11.11 (Tavman, 2004) olduğundan hidrojen verimi yaklaşık olarak iki katına çıkmaktadır. $NaBH_4$ konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, belirli bir hacimde daha fazla hidrojen depolanır.

Döngü oluşturan bir sistem kurulduğunda; döngüde katalizör ve $NaBO_2$ tekrar kullanılabilir. Hidroliz reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak oluşan $NaBO_2$'nin ana yakıta geri dönüşümü kömür ya da metan kullanılarak gerçekleştirilebilir.

$$NaBO_2 + C + H_2O \rightarrow NaBH_4 + 2CO_2 \quad (2)$$

$H_{2(g)}$ üretimi; $NaBH_4$, saf su ve katalizör olarak sitrik asit ($C_6H_8O_7$) tepkimesi ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, $H_{2(g)}$ nemlendirmesi için su kullanılmaktadır. $H_{2(g)}$ üretimi için kullanılan $NaBH_4$, katalizör olarak kullanılan $C_6H_8O_7$ görselleri Şekil 3'te verilmektedir.





Şekil 3. Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$) ve sitrik asit ($C_6H_8O_7$)

2.1.2. Proton Değiştirme Membranı Yakıt Hücresi (PEMFC)]

Yakıt hücresi, bir elektro-kimyasal reaksiyon yoluyla hidrojen ve oksijenin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren statik cihazdır. Yakıt, sisteme verildiği sürece elektrik enerjisi üretebilir; bir başka ifadeyle, akülerin aksine şarj edilmeden elektrik üretebilir. PEMFC, çalışma sıcaklığı 100 °C'nin altında olan, elektrolit olarak asit polimer ve yakıt olarak saf hidrojen kullanılan cihazdır. Bir PEMFC; iki kutuplu levhalar (bipolar plates), elektrotlar (electrodes), katalizör (catalyst), zar (membrane), akım toplayıcılar ve contalar gibi gerekli donanım (current collectors, gaskets vb.) bileşenlerinden oluşur. Yakıt hücrelerinin farklı kısımları için kullanılan malzemeler değişiklik gösterebilir. İki kutuplu plakalar; metal, kaplanmış metal, grafit, esnek grafit, C-C kompozit, karbon-polimer kompozitler vb. gibi farklı malzemelerden yapılabilir (Kakati vd., 2007). Zar elektrot düzeneği (MEA) PEMFC'nin ana elemanıdır ve genellikle iki katalizör kaplı karbon kağıtları arasına sıkıştırılmış proton değişim zarından yapılır. PEMFC için katalizör olarak genellikle platin ve/veya benzer soy metaller kullanılır. Elektrolit bir polimer zarıdır. Yakıt hücresinin çalışma prensibi basittir, ancak karmaşık tasarıma sahiptir. Yakıt hücresi temel olarak katotlar, elektrolit ve yakıttan oluşur. Pozitif ve negatif terminaller sırasıyla katot ve anot olarak bilinirler. Bunlar, elektrolit içerisinden ve dış elektrik devresi ile birbirine bağlantılı iki terminaldir. Anot ve katot, yakıtın pozitif yüklü hidrojen iyonları ve elektronlar üreten oksidasyon reaksiyonlarına girmesine neden olan katalizörler içerir. Sürekli olarak katod tarafına oksidan verilirken anod tarafı yakıt ile beslenir.

Pek çok farklı yakıt/oksitleyici kombinasyonu mümkündür. Genellikle, yakıt saf hidrojendir veya metanol, etanol ve doğal gazlar gibi bazı hidrojen gazları içerir. Oksidanlar saf oksijen, hava gibi oksijen gazları veya klor gibi halojenler içerir. Çoğu durumda, hidrojen ve oksijenin kimyasal tepkimesi su üretir

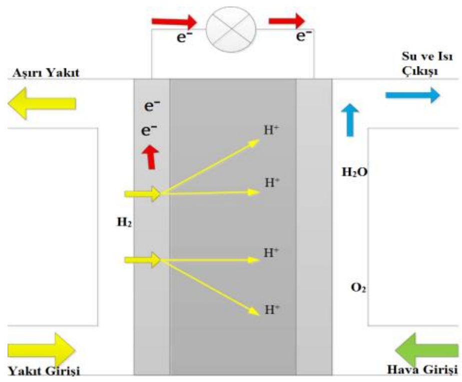
ve bu tepkime, elektrodlarda birbirinden bağımsız olarak iki hücre tepkimesi olarak adlandırılan iki elektrokimyasal reaksiyona bölünür. Yakıt hücresinde gerçekleşen temel reaksiyonlar Eşitlikler 3-5'e verilmektedir.

Anod tarafı: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (3)

Katod tarafı: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (4)

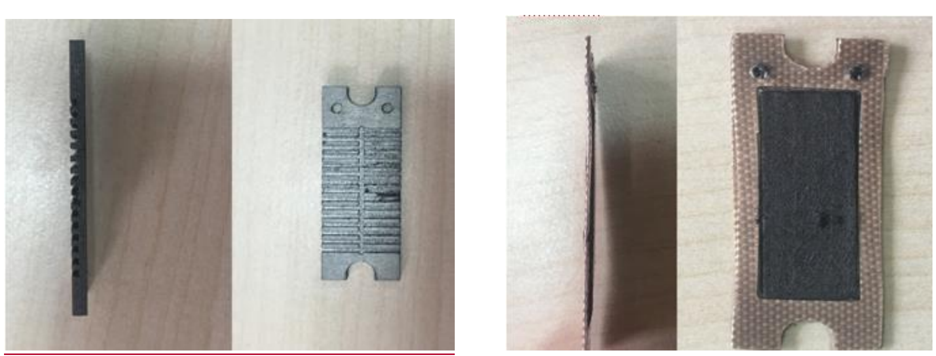
Genel reaksiyon: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (5)

Anottaki reaksiyonda iyonlar (H+) ve elektronlar (e-) H_2 tarafından üretilir. H^+ direkt olarak, e^- yük üzerinden dış devre vasıtasıyla katoda doğru hareket eder. Son olarak, H^+ ve e^-, O_2 ile birleşir ve bazı tiplerinde bir miktar CO_2 de üretilmekle birlikte yakıt hücresinin en önemli avantajı olarak görünen su üretilir. Şekil 4, proton ileten bir yakıt hücresinin blok şemasını göstermektedir.

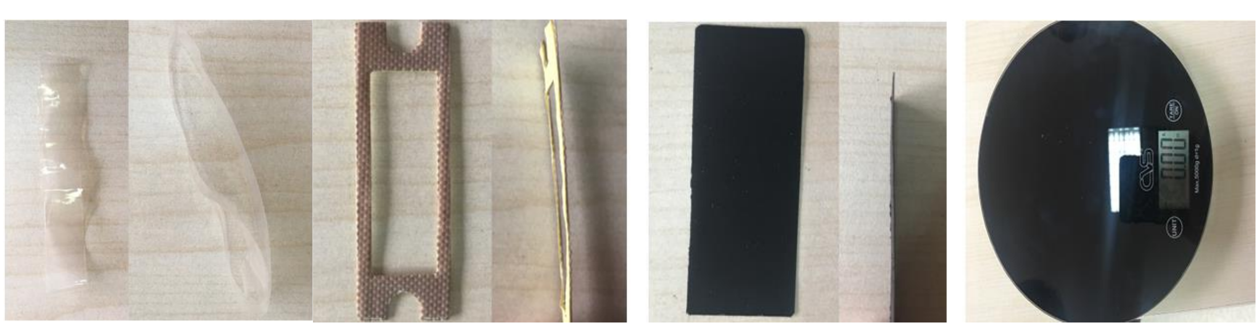


Şekil 4. Proton ileten yakıt hücresinin blok şeması (Das et al., 2017)

Çalışmada, düşük çalışma sıcaklığı, hızlı açma/kapatma davranışı ve uzun servis ömrü gibi avantajlara sahip olan bir PEM yakıt hücresi kullanılmıştır. Kullanılan PEM yakıt hücresi, 0-6 V DC arası gerilim ve maksimum 3 W güç çıkışı kapasitesine sahiptir. Bu çalışmada kullanılan PEM yakıt hücresi bileşenleri Şekil 5 ve 6'da gösterilmektedir. PEM yakıt hücresinde güç üretimi gerçekleşmesi esnasında ısı çıkışı olacağından soğutma için yakıt hücresi üzerinde DC ile çalışan bir fan kullanılmıştır.



Şekil 5. Bipolar plaka ve elektrokatalizörün farklı açılardan görünümü

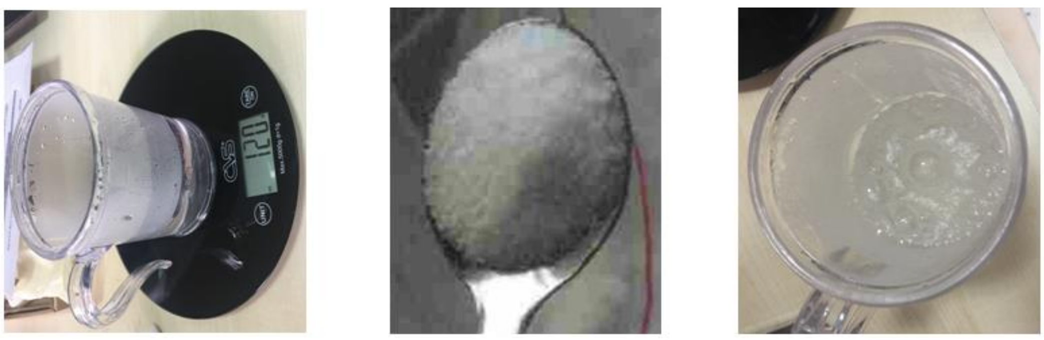


Şekil 6. Membran elektrot ünitesinin ve elektrokatalizör bileşenlerinin (teflon conta, katalizörlü gaz difüzyon tabakası) farklı açılardan görünümü ve katalizörlü gaz difüzyon tabakasının ağırlığı

2.2. Metod

$NaBH_4$ ile $H_{2(g)}$ üretimi ve PEM ile elektrik üretimi

Saf $NaBH_4$ ağırlıkça %10.8 hidrojen içermektedir. $NaBH_4$ yapısındaki hidrojen gaz olarak alınabilmesi için, su ile katalitik hidroliz tepkimesine girer, böylece $NaBH_4$'den elde edilen toplam hidrojen miktarı artarak, ağırlıkça % 21.2'e ulaşır. $H_{2(g)}$ üretim tankı darası ölçü aletinde 145 g olarak ölçülür ve bu pozisyonda ölçü aleti sıfırlanır. Ardından tank içerisine 120 ml ve > 80 °C sıcaklığındaki saf su doldurulur ve 3 g $NaBH_4$ yavaşça eklenir (Şekil 7). Bu durumda tepkime hızı çok yavaş ve $H_{2(g)}$ üretimi çok azdır. Bu etki nedeniyle oluşan köpüğün azalması için bir dakika kadar beklenir (hidrojen gazı üretildiği için ateşten uzak tutulur). Daha sonra üzerine, tepkime hızının hissedilir bir seviyede olması amacıyla $H_{2(g)}$ üretiminin aktivasyonu ve kontrolü için katalizör olarak sitrik asit ($C_6H_8O_7$) eklenir (Şekil 8). $NaBH_4$ hidrolizi, Eşitlik 1'de (Schlesinger vd., 1953) belirtildiği gibi hidrojen gazı salan ekzotermik bir reaksiyon oluşturur.



Şekil 7. Hidrojen Üretim Tankı ve $NaBH_4$ eklenmesi



Şekil 8. Suya eklenen sitrik asit ve $H_{2(g)}$ üretimi

Oluşan köpük azalınca hidrojen üretim tankının kapağı kapatılmadan önce ucundaki hortum nemlendiriciye giden hortuma takılır ve kapak kapatılır. Nemlendirici içerisinde su yok ise yeterli miktarda su eklenir (Şekil 9). Hidroliz tankında oluşan basınç takip edilir.



Şekil 9. $H_{2(g)}$ üretilirken tank kapağının kapatılarak düzeneğe bağlanmış hali

Üretilen $H_{2(g)}$ nemlendiriciden kabarcıklar halinde çıkar ve PEM yakıt hücresinin H_2 giriş kanalından yakıt piline girer. Kısa bir süre sonra yakıt hücresinde güç üretilir. Önce pervane çalışmaya başlar, ardından LED'li ışık düzeneği yanmaya başlar. Deneysel çalışmada, PEM yakıt hücresinde güç üretiminin gerçekleştiği süre içerisinde bir dakika aralıkla yakıt hücresi çıkışındaki gerilim ve bağlı yükler (pervane, LED'li ışık düzeneği) ile yakıt hücresinden gelen akım ve gerilim ölçümleri Fluke 43B ölçü aleti

vasıtasıyla ölçülür. Elde edilen değerler aşağıdaki eşitlikte yerine konarak güç hesabı yapılabilir.

Güç (P) = Gerilim (V) x Akım (I) (6)

Aktivasyon (K_{akt}), omik (K_{omik}) ve konsantrasyon kayıpları (K_{kons}) potansiyel (PK) kayıpları oluşturur. Buna göre;

$$PK = K_{akt} + K_{omik} + K_{kons} \quad (7)$$

yazılabilir. Yüksüz gerilim (E); aktivasyon (V_{act}), omik (V_{ohm}) ve konsantrasyon (V_{conc}) aşırı gerilimleri tarafından azaltılır. Hücre gerilimi (V_{cell});

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (8)$$

Gerçek hücre voltajı şu şekilde yazılabilir:

$$V_{cell} = V_{eq} - \mu \quad (9)$$

Burada; V_{cell} deneysel polarizasyon eğrisinden deneysel hücre voltajı, V_{eq} teorik denge hücre gerilimi (katot dengesi potansiyeli ve anot denge potansiyeli arasındaki farka eşittir), μ toplam aşırı gerilimdir.
Seri bağlı hücrelerin yığın gerilimi (V_{stack});

$$V_{stack} = V_{cell} \text{ x hücre sayısı} \quad (10)$$

Ortalama akım yoğunluğunda gerilim düşümü lineer olarak kabul edilebilir. R_{memb}, kΩcm^2 cinsinden membran direnci, t_{memb}, membran kalınlığı, σ_{memb}, membran iletkenliğini ifade eder.

$$V_{ohm} = I \text{ x } R_{memb} \quad (11)$$

$$R_{memb} = \frac{t_{memb}}{\sigma_{memb}} \quad (12)$$

Isıl verim yararlı enerjinin reaksiyon sonucu ortaya çıkan kimyasal enerjiye oranı ile belirlenir.

$$\eta = \text{Yararlı enerji}/\Delta H \quad (13)$$

Tersinir olarak çalışan bir yakıt hücresinin ideal verimi:

$$\eta_i = \Delta G/\Delta H = -nFV_i/\Delta H \quad (14)$$

Yakıt hücresinin gerçek verimi:

$$\eta_i = -nFV_g/\Delta H \quad (15)$$

Çalışma voltajının ideal voltaja oranı ideal voltaja göre verim ifadesini verir ve aşağıdaki gibi formüle edilir.

$$\eta_v = -V_g/V_i \quad (16)$$

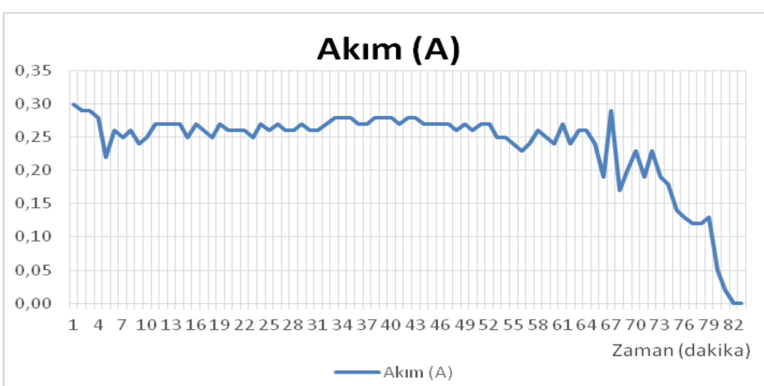
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deney düzeneği önceki bölümde belirtildiği gibi hazırlanmış ve $H_{2(g)}$ ve DC gerilim üretmek için çalıştırılmıştır. Yakıt hücresi deney düzeneğinin çalışır durumdaki hali Şekil 10'da verilmiştir. Bor yakıt hücresi deney düzeneği çalışması esnasında, $NaBH_4$ hidrolizinden elde edilen $H_{2(g)}$ ile çalışan PEM yakıt hücresinde güç üretimi boyunca bir dakika aralıkla yakıt hücresi çıkışındaki gerilim ve bağlı yükler ile yakıt hücresinden çekilen akım ölçümleri yapılmıştır. Birer dakikalık ölçümlerde elde edilen akım ve gerilim değerlerinden Eşitlik 6 bağıntısı kullanılarak güç değerleri hesaplanmıştır.

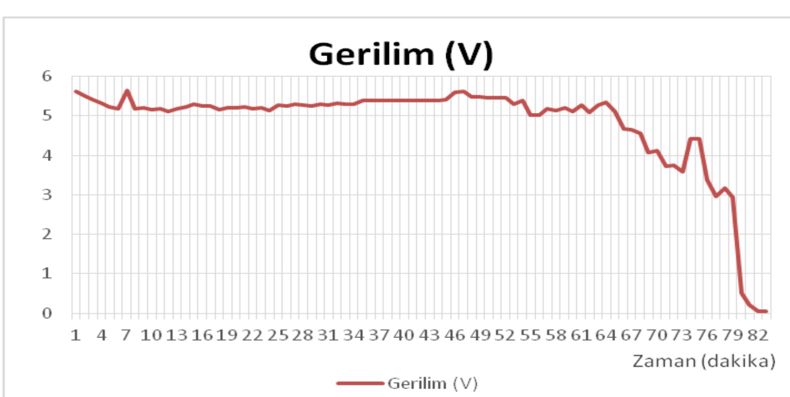


Şekil 10. Yakıt hücresi deney düzeneğinin çalışır durumdaki hali

Şekil 11'de akım değerinin zamanla değişimi, Şekil 12'de gerilim değerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 13'de, $NaBH_4$'ün hidrolizi sonucu açığa çıkan $H_{2(g)}$'nın PEM yakıt hücresine girmesiyle güç üretiminin yapıldığı zaman aralığında yakıt hücresi çıkışındaki gerilim değerinin, yakıt hücresine bağlı yüklerden çekilen akım değerinin ve sonuçta üretilen güç değerinin zamanla değişimi gösterilmektedir. Şekil 14 ise, akım ve gerilim değerlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir.



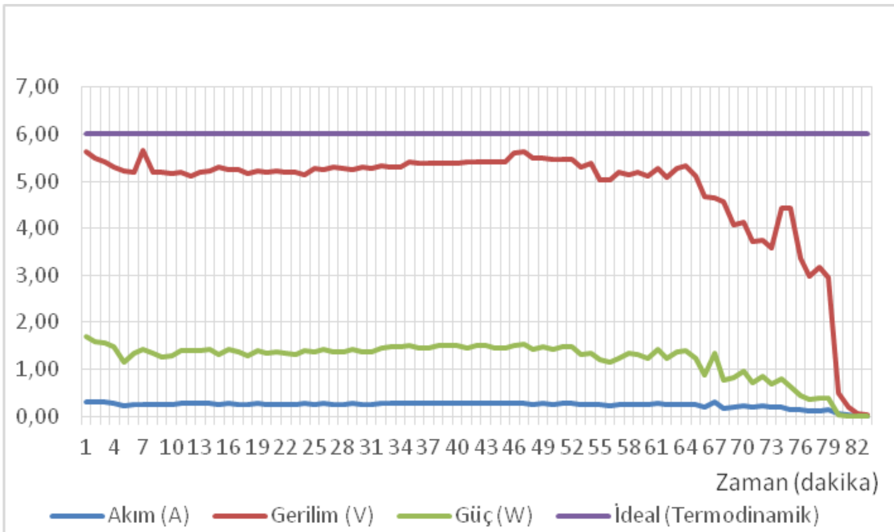
Şekil 11. Akım değerinin zamanla değişimi



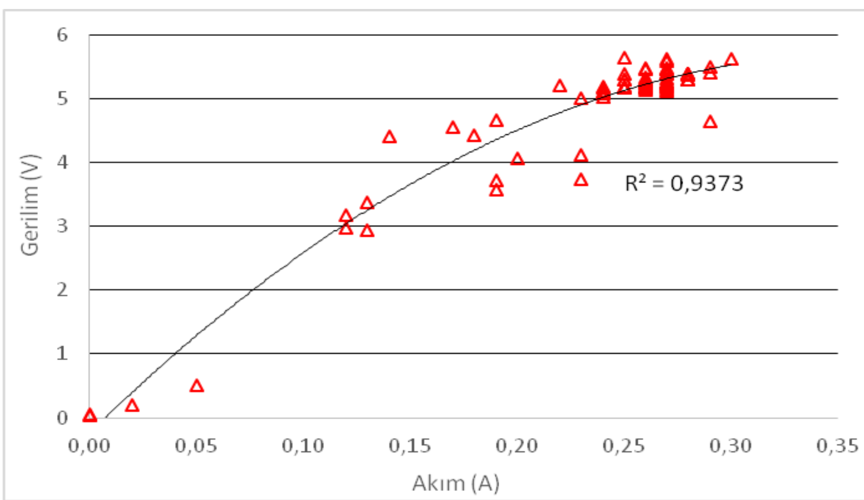
Şekil 12. Gerilim değerinin zamanla değişimi

$NaBH_4$'ün hidrolizi sonucu açığa çıkan $H_{2(g)}$ gazının üretim sürecinin 81 dakika sürmesi ile PEM yakıt hücresinde güç üretimi de 81'inci dakikada son bulmuştur. Yakıt, sisteme verildiği sürece yakıt hücresi

elektrik enerjisi üreteceğinden $H_{2(g)}$ ve elektrik üretim süreleri aynıdır. Yakıt hücresinde güç üretilmeye başlandığı ilk anda gerilim değeri 5.6 V DC ve akım değeri 0.3 A olarak ölçülmüş ve üretilen güç değeri 1.7 Watt olarak hesaplanmıştır. İlk 4 dakika içerisinde hafif bir düşüş olmakla birlikte 64'ncü dakikaya kadar yaklaşık olarak yakıt hücresi gerilim ve akım değerleri dolayısıyla güç üretiminin sabit olduğu gözlemlenmiştir. Bu süre zarfında, düzeneğin çalışmasının stabil olduğu söylenebilir. 64'ncü dakikadan sonraki süreçte yakıt hücresinin gerilim ve akım değerleri hızla azalmakta dolayısıyla güç üretimi düşmüştür. Özellikle deneyin son 3 dakikasında çok hızlı değer kayıpları oluşmuştur.



Şekil 13. Akım, gerilim ve güç değerlerinin zamanla değişimi



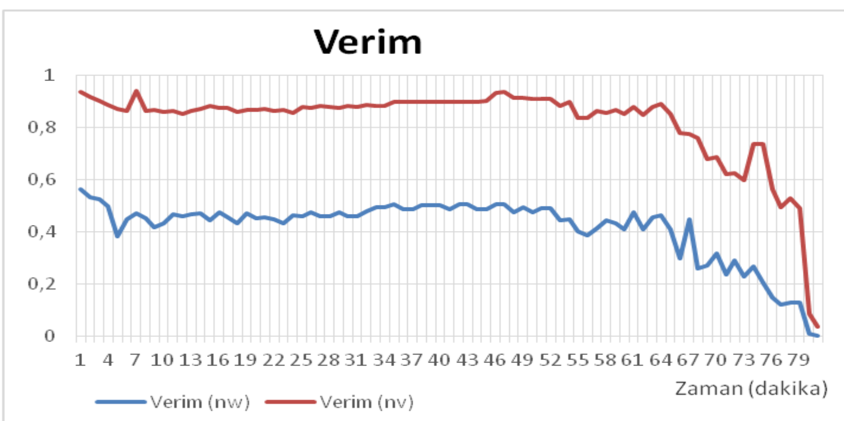
Şekil 14. Akım ve gerilim değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 15'te potansiyel kayıpların zamanla değişimi gösterilmektedir. Başlangıçta aktivasyon kayıpları, deneyin büyük bir kısmında omik (direnç) kayıpları ve son kısımda ise konsantrasyon kayıpları oluşmuştur. Aktivasyon kaybı nedeniyle meydana gelen voltajdaki düşüşte katotta meydana gelen reaksiyon koşulları etkili olduğu görülmüştür. Membranın ve elektrotların proton transferine karşı koymaları ve elektronların akım toplayıcılara transferine gösterdiği direnç nedeniyle aksiyon kayıpları ortaya çıktığından akım yoğunluğuna bağlı olarak meydana gelen voltajda düşüş yaşanmıştır. Omik kayıplar, membranın nemliliğine ve yakıt hücresinin çalışma sıcaklığına bağlı olduğundan bu kayıplar nispeten düşük değerlere sahiptir. Bunda, membran kalınlığı ve iletkenliği de etkili olmuştur. Reaksiyona giren ürünler, reaksiyonda tükenmeleri sonucu belirli bir süre sonra gaz üretemez hale gelmiş ve buna bağlı olarak konsantrasyonlarının azalmaları sonucu 64'ncü dakikadan konsantrasyon kayıpları ortaya çıkmıştır.



Şekil 15. Potansiyel kayıpların zamanla değişimi

Şekil 16'da ideal voltaja ve güce göre verim değerlerinin zamana göre değişimi verilmiştir. Güce göre verim değeri ortalama % 41.5 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değer, Dincer (2013) ve Dincer vd., (2014) tarafından bildirilen verimlilik değeri olan yaklaşık % 50 değerine yakın bir değerdir. İdeal voltaja göre verim değeri ortalama % 82.2 olarak bulunmuştur. Bu değer, Eroğlu (2011) yaptığı çalışmada % 83 değerine çok yakın bir değer elde edilmiştir.



Şekil 16. İdeal voltaja ve güce göre verim değerlerinin zamana göre değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

$NaBH_4$ destekli bir elektro-kimyasal reaksiyon yoluyla Hidrojen ve Oksijen'in kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren statik bir cihaz olan hidrojen/hava PEM yakıt hücresi deney düzeneği oluşturulmuştur. Akım, gerilim ve güç üretim değerleri belirli zaman aralıklarında yapılan ölçümlerle gözlemlenmiştir. Elde edilen ölçümlerin grafiksel analizinde, PEM yakıt hücresi girişine yeterli miktarda hidrojen gazı geldiği sürece çalışmasının optimum seviyede istikrarlı bir şekilde devam ettiği görülmüştür. $NaBH_{4(k)}$ bileşiğinin suda kolaylıkla çözülebildiği, $NaBH_4$ hidrolizinde düşük sıcaklıklarda bile hidrojen gazı üretiminin gerçekleştiği, hidrolizde tepkime hızının hissedilir bir seviyede olduğu ve uzun süre kararlı kaldığı görülmüştür. Belli bir miktarda $NaBH_4$ kullanıldığından çözeltideki konsantrasyonu, hidrolizin ilerleyen süreçlerinde gittikçe azalmış, belli bir seviyenin altına düştüğünde yakıt hücresi, kapasitesinin altında çalışıp güç üretimi hızla düşerek kısa bir süre sonra son bulmuştur. Yakıt hücresinde, gerilim değeri 5.6 V DC ve akım değeri 0.3 A olarak ölçümü (üretilen güç değeri 1.7 Watt) ile başlanmış ve ilk 4 dakika içerisinde hafif bir düşüş olmakla birlikte 64'ncü dakikaya kadar yaklaşık olarak yakıt hücresi gerilim ve akım dolayısıyla güç üretim değerleri neredeyse sabit olarak kalmıştır. 64 ile 81'nci dakikalar arasında değerlerde hızlı bir düşüş gerçekleşmiştir. Güce göre verim değeri ortalama % 41.5 olarak, ideal voltaja göre verim değeri ortalama % 82.2 olarak bulunmuştur.

Hidrojen depolamada etkin, pratik bir yöntem olan $NaBH_4$ ve bunun için gerekli olan bor

bileşiklerinin Türkiye'de yoğun olarak bulunması bir avantaj olarak görülebilir. Bu bağlamda, bor bileşikleri ile ilgili araştırmalar yoğun bir şekilde yapılmalıdır. Ar-ge çalışmaları ilerledikçe yakın bir zamanda, $NaBH_4$ ve yakıt hücre teknolojisinin birlikte kullanıldığı uygulamalar görülebilir.

6. KAYNAKÇA

Bedir, F., Alnıak MO. (2004). Yakıt hücre sistemlerinin çalışma prensibi ve denizaltı sistemlerdeki tasarımı. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi,* 3, 31-37.

Dincer, K. (2013). PEM Yakıt hücresinin katod tarafı performansının geliştirilmesi. *Selçuk Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Teknik-Online Dergi*, 13(2), 38-49.

Dincer, K., Şahin, O., Yayla, S., Avcı, A. (2014). Anot tarafı elektrospin metodu ile YSZ+SDC+nacanibo ile kaplanmış PEM yakıt hücresinin performansının deneysel olarak incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Teknik-Online Dergi*, 13(1), 12-24.

Das, V., Padmanaban, S., Venkitusamy, K., Selvamuthukumaran, R., Blaabjerg, F., Siano, P. (2017). Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control–A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 10-18.

Eker, E., Taymaz, İ. (2013). Akış kanalı genişliğinin PEM tipi yakıt hücresi performansına etkisinin incelenmesi. *SAÜ. Fen Bil. Der.*, 17, 35-40.

Eroğlu, İ., (2011). Sodyum borhidrürle çalışan taşınabilir yakıt pili geliştirilmesi ve savunma sanayinde kullanılabilirliği. *Savunma Sanayiinde Borun Kullanımı Çalıştayı (SSM)*, 14 Haziran 2011.

Ezgi, C., Çoban, MT. (2012). Yakıt dönüştürücüde dönüştürülmüş dizel yakıt ile çalışan katı oksitli yakıt pilinin modelleme çalışması. *Journal of Naval Science and Engineering*, 8(2), 57-86.

İnger, E., Özdemir, Z., Yaşar, İ., Tırıs, M., Bahar, T., San, FGB. (2006). Sodyum borhidrür üretimi ve doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili üretimi ve entegrasyonu. *Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 27-30 Kasım, İstanbul.

Kahraman, H., Çevik, I., Coşman, S. (2014). Sıkıştırma basıncının PEM yakıt pili performansına etkisi. *ISITES2014,* 1-10, Karabük, Turkiye.

Kakati, BK., Deka, D. (2007). Differences in physico-mechanical behaviors of resol and novolac type phenolic resin based composite bipolar plate for proton exchange membrane (PEM) fuel cell. *Electrochimica Acta*, 52 (25), 7330–7336.

Ma, J., Su, Y., Zhou, Y., Zhang, Z. (2003). Simulation and prediction on the performance of a vehicle's hydrogen engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 77-83.

Rajalakshmi, N., Raja, M., Dhathathreyan, KS. (2002). Evaluation of current distribution in PEMFC by segmented cell Approach. *J Power sources,* 112, 331-336.

Schlesinger, HI., Brown, HC., Finholt, AE. et. al. (1953). Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 215.

Tavman, A., (2004). Bor esaslı yakıt hücresi ve bataryalar. *J. Eng. Natural Sciences*, 2004.

URL I, http://www.etimaden.gov.tr/m/page/uretim-dunya-bor-rezervleri, Erişim: 20.03.2017.

Williams, MV., Russell Kunz, H., Fenton, JM. (2005). Analysis of polarization curves to evaluate polarization sources in hydrogen/air PEM fuel cells. Electrochem. Soc., 152(3), A635-A644.

Wu, Y., Mohring, RM. (2003). Sodium borohydride for hydrogen storage. *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.,* 48, 940.

Xu, H., Russell Kunz, HR., Fenton, JM. (2007). Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120 °C and reduced relative humidity. *Electrochim Acta,* 52, 3525–33.